

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269414

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B01J 21/06  
B01J 35/02  
C01G 23/04  
C01G 23/053  
C03C 17/25  
C03C 17/34

(21)Application number : 10-076832

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO HIDEKI  
HONJO KEIJI  
TANAKA KATSUTO  
NISHIDA YOSHIHIRO

## (54) PHOTOCATALYTIC MEMBRANE-FORMING INK AND METHOD FOR FORMING PHOTOCATALYTIC MEMBRANE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic membrane-forming ink which is a stable ink very suitable for printing photocatalytic membranes and is capable of forming membranes high in photocatalytic activity and excellent in abrasion resistance and a method for forming photocatalytic membranes.

SOLUTION: A desired photocatalytic membrane forming ink comprises at least one titanium oxide sol formed by hydrolyzing and polycondensing a titanium alkoxide, a titanium acetylacetonate or a titanium compound as the major component, and reaction-completed oxide fine particles. In this instance, the content of the reaction-completed oxide fine particles is 5-50 mol.% of the ink major component.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3317668

[Date of registration] 14.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 23.07.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ink for photocatalyst film formation in which the content of the oxide particle which is ink in which it consists of at least one sort in the sol of the titanium oxide with which the principal component was formed of hydrolysis and the polycondensation of Ti alkoxide, Ti acetylacetonato, and Ti compound, and an oxide particle which the reaction ended, and this reaction ended is characterized by 5-50-mol [ of an ink principal component ] being %.

[Claim 2] Ink for photocatalyst film formation according to claim 1 characterized by containing at least one sort in the sol of the metallic oxide formed of hydrolysis and the polycondensation of the metal alkoxide except a titanium metal, metal acetylacetonato, a metal organic-acid salt, and metallic compounds.

[Claim 3] Ink is ink for photocatalyst film formation according to claim 1 to 2 characterized by coming to carry out mixed preparation of at least one sort in the nitrocellulose as a thickening component, the ethyl carbitol as a solvent, or butyl carbitol as an accessory constituent.

[Claim 4] The oxide particle which the reaction ended is ink for photocatalyst film formation according to claim 1 to 3 characterized by being a titanium oxide particle and/or a silica particle.

[Claim 5] The solid content in ink is ink for photocatalyst film formation according to claim 1 to 4 characterized by being 1 - 2 % of the weight.

[Claim 6] The formation approach of the photocatalyst film characterized by coming to carry out a solidification coat by drying on a base material front face after carrying out spreading membrane formation, and subsequently calcinating ink given in any of claims 1-5 they are.

[Claim 7] The content of the titanium oxide in the photocatalyst film is the formation approach of the photocatalyst film according to claim 6 characterized by 10-100-mol being %.

[Claim 8] The formation approach of the photocatalyst film according to claim 6 to 7 characterized by applying ink to the base material front face in which the substrate layer was formed.

[Claim 9] The formation approach of the photocatalyst film according to claim 6 to 8 characterized by calcinating the ink applied to the base material front face at 250-850 degrees C.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the formation approach of the ink for photocatalyst film formation at the time of printing further the glass article of various kinds of fields, such as sheet glass for building building materials, such as sheet glass for cars, such as a windowpane for automobiles, a windowpane of a building, and glass of a mirror, and the thin film which had a photocatalyst function in front faces, such as ceramics and a metal, by print processes etc. especially, and a photocatalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, it applies for many patents aiming at utilization of effectiveness, such as antifouling property by the oxidative degradation by the photocatalysis of titanium oxide, or the optical induction super-hydrophilic-property reaction, a hydrophilic property, and fog resistance.

[0003] As a coating solution presentation of the photocatalyst film, the application (JP,8-164334,A) about a titania particle distribution solution, the application (JP,8-299789,A) about Ti alkoxide / alcoholic system, etc. are known, for example.

[0004] Moreover, about the example of membrane formation, screen-stenciling the drug solution which WO 96/No. 13327 official report is made to carry out the reaction dissolution of titanium tetra-isopropoxide, ethyl cellulose, and the organic solvent, and is obtained, for example is indicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the presentation solution of hypoviscosity like a titania particle part water spray solution like the publication to said JP,8-164334,A, or a titania particle distribution alcoholic solution, condensation of phase splitting by sedimentation of a particle and a particle etc. tends to take place, and a solution cannot necessarily call it stability. Moreover, in Ti alkoxide / an alcoholic system like a publication, drug solution concentration tends to change to JP,8-299789,A that a solvent tends to evaporate. moreover, unstable [ change / the description of solutions, such as phase splitting and aggravation of spreading nature, / tend / with moisture absorption and ] — etc. — there is a problem. Moreover, these solutions are hard to be called drug solution suitable for the print processes which not necessarily need viscosity of dozens to hundreds of poise, such as screen printing.

[0006] Moreover, about a presentation WO96 / given in 13327 official reports, since liquid cannot say it as stability and ethyl cellulose is used as a thickener, membranous reinforcement has the problem of being low that the carbon which is the combustion object tends to remain in the film at the time of baking.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] This invention relates to the formation approach of the ink for photocatalyst film formation at the time of printing further the glass article of various kinds of fields, such as sheet glass for building building materials, such as sheet glass for cars, such as a windowpane for automobiles, a windowpane of a building, and glass of a mirror, and the thin film which had a photocatalyst function in front faces, such as ceramics and a metal, by print processes etc. especially, and a photocatalyst.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Recently, it applies for many patents aiming at utilization of effectiveness, such as antifouling property by the oxidative degradation by the photocatalysis of titanium oxide, or the optical induction super-hydrophilic-property reaction, a hydrophilic property, and fog resistance.

[0003] As a coating solution presentation of the photocatalyst film, the application (JP,8-164334,A) about a titania particle distribution solution, the application (JP,8-299789,A) about Ti alkoxide / alcoholic system, etc. are known, for example.

[0004] Moreover, about the example of membrane formation, screen-stenciling the drug solution which WO 96/No. 13327 official report is made to carry out the reaction dissolution of titanium tetra-isopropoxide, ethyl cellulose, and the organic solvent, and is obtained, for example is indicated.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] Since the ink for photocatalyst film formation of this invention makes the oxide particle which the reaction ended have contained While ink is very stable, and own pot life of ink becomes long and excelling as ink of print processes, such as screen-stencil the photocatalyst film produced using the ink for photocatalyst film formation of this invention — the dip coating method of the other membrane formation approaches, the roll coat method, a spin coat method, etc. — comparing — photocatalyst activity and abrasion resistance — inferiority — there is nothing — low cost — high — the outstanding durability thing is obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the presentation solution of hypoviscosity like a titania particle part water spray solution like the publication to said JP,8-164334,A, or a titania particle distribution alcoholic solution, condensation of phase splitting by sedimentation of a particle and a particle etc. tends to take place, and a solution cannot necessarily call it stability. Moreover, in Ti alkoxide / an alcoholic system like a publication, drug solution concentration tends to change to JP,8-299789,A that a solvent tends to evaporate. moreover, unstable [ change / the description of solutions, such as phase splitting and aggravation of spreading nature, / tend / with moisture absorption and ] — etc. — there is a problem. Moreover, these solutions are hard to be called drug solution suitable for the print processes which not necessarily need viscosity of dozens to hundreds of poise, such as screen printing.

[0006] Moreover, about a presentation WO96 / given in 13327 official reports, since liquid cannot say it as stability and ethyl cellulose is used as a thickener, membranous reinforcement has the problem of being low that the carbon which is the combustion object tends to remain in the film at the time of baking.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

[Means for Solving the Problem] As a raw material which forms the titanium oxide which makes this invention in view of the technical problem which the former requires, and discovers photocatalyst activity At least one sort in the sol of the titanium oxide formed of hydrolysis and the polycondensation of Ti alkoxide, Ti acetylacetonato, and Ti compound, the content of the oxide particle which is ink which consists of oxide particles which the reaction ended, and this reaction ended — 5-50-mol% of an ink principal component — by containing



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 6 9 4 1 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 0 月 5 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 11/00			C09D 11/00	
B01J 21/06			B01J 21/06	M
35/02			35/02	J
C01G 23/04			C01G 23/04	C
23/053			23/053	
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平 1 0 - 7 6 8 3 2	(71) 出願人	0 0 0 0 0 2 2 0 0 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地
(22) 出願日	平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 3 月 2 5 日	(72) 発明者	山本 秀樹 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル 硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	本城 啓司 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル 硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	田中 勝人 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル 硝子株式会社硝子研究所内
		(74) 代理人	弁理士 西 義之 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒膜形成用インキおよび光触媒膜の形成方法

## (57) 【要約】

【課題】光触媒膜を印刷するのに、非常に適した安定したインキであって、形成された膜は光触媒活性が大きく且つ耐摩耗性に優れる光触媒膜形成用インキおよび光触媒膜の形成方法に関する。

【解決手段】主成分が T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化物微粒子から構成されるインキであって、該反応の終結した酸化物微粒子の含有量がインキ主成分の 5 ～ 5 0 モル % である光触媒膜形成用インキ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】主成分が T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化物微粒子から構成されるインキであって、該反応の終結した酸化物微粒子の含有量がインキ主成分の 5 ~ 5 0 モル % であることを特徴とする光触媒膜形成用インキ。

【請求項 2】チタン金属を除く金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属化合物の加水分解および重縮合により形成された金属酸化物のゾルの内の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 記載の光触媒膜形成用インキ。

【請求項 3】インキは副成分として、増粘成分としてのニトロセルロースと、溶媒としてのエチルカルビトールまたはブチルカルビトールの内の少なくとも 1 種を混合調製してなることを特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の光触媒膜形成用インキ。

【請求項 4】反応の終結した酸化物微粒子は、酸化チタン微粒子および／またはシリカ微粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載の光触媒膜形成用インキ。

【請求項 5】インキ中の固形分は 1 ~ 2 重量 % であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載の光触媒膜形成用インキ。

【請求項 6】請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のインキを、基材表面に塗布成膜したのち乾燥し、次いで焼成することにより固化被覆させてなることを特徴とする光触媒膜の形成方法。

【請求項 7】光触媒膜中の酸化チタンの含有量は 1 0 ~ 1 0 0 モル % であることを特徴とする請求項 6 記載の光触媒膜の形成方法。

【請求項 8】下地層を形成した基材表面にインキを塗布することを特徴とする請求項 6 乃至 7 記載の光触媒膜の形成方法。

【請求項 9】基材表面に塗布したインキを 2 5 0 ~ 8 5 0 ° C で焼成することを特徴とする請求項 6 乃至 8 記載の光触媒膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用窓ガラスなどの車両用板ガラス、ビルの窓ガラス、鏡のガラスなどの建築建材用板ガラスなどの各種の分野のガラス物品、さらにはセラミックス、金属などの表面に、ことに印刷法などによって光触媒機能を持った薄膜を印刷する際の光触媒膜形成用インキおよび光触媒の形成方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】最近、酸化チタンの光触媒反応による酸化分解反応や光誘起超親水性反応による防汚性、親水性、防曇性などの効果の利用を目的とした特許が数多く出願されている。

【 0 0 0 3 】その光触媒膜のコーティング溶液組成としては、例えばチタニア微粒子分散溶液に関する出願（特開平 8 - 1 6 4 3 3 4 号公報）、T i アルコキシド／アルコール系に関する出願（特開平 8 - 2 9 9 7 8 9 号公報）などが知られている。

【 0 0 0 4 】また、成膜例については、例えば W O 9 6 / 1 3 3 2 7 号公報に、チタニウムテトライソプロポキシドとエチルセルロース、有機溶剤を反応溶解させて得られる薬液をスクリーン印刷することが開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする問題点】前記特開平 8 - 1 6 4 3 3 4 号公報に記載のようなチタニア微粒子分散水溶液やチタニア微粒子分散アルコール溶液のような低粘度の組成溶液においては、微粒子の沈降による分相、微粒子の凝集などが起こりやすく、必ずしも溶液が安定とは言えない。また特開平 8 - 2 9 9 7 8 9 号公報に記載のような T i アルコキシド／アルコール系においては、溶媒が蒸発しやすく薬液濃度が変化しやすい。また吸湿により分相や塗布性の悪化などの溶液の性状が変化しやすく不安定であるなどの問題がある。また、これらの溶液は必ずしもスクリーン印刷法などの数十から数百ボイズの粘度を必要とする印刷法に向けた薬液とは言い難い。

【 0 0 0 6 】また W O 9 6 / 1 3 3 2 7 号公報記載の組成については、液が安定とはいえず、また増粘剤としてエチルセルロースを用いているため、焼成時にその燃焼物である炭素が膜中に残留しやすく膜の強度は低いという問題がある。

## 【 0 0 0 7 】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであって、光触媒活性を発現する酸化チタンを形成する原料として、T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化物微粒子から構成されるインキであって、該反応の終結した酸化物微粒子の含有量がインキ主成分の 5 ~ 5 0 モル % 含有することで、インキの安定性が極めて向上し、各種印刷などでのトラブルも発現することなく安定して印刷膜形成ができ、またこのインキにより作製した光触媒膜は光触媒効果、耐摩耗性、耐久性を備え、さらに薄膜の屈折率、膜厚を規定することで、刺激純度が小さくかつ色はニュートラル色に近く、反射率が小さいものが得られる、有用な光触媒膜形成用インキおよび光触媒膜の形成方法を提供するものである。

【 0 0 0 8 】すなわち、本発明は、主成分が T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化物微粒子から構成されるインキであって、該反応の終結した酸化物

微粒子の含有量がインキ主成分の 5 ~ 5 0 モル % である光触媒膜形成用インキに関する。また、チタン金属を除く金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属化合物の加水分解および重縮合により形成された金属酸化物のゾルの内の少なくとも 1 種を含有することも出来る。

【 0 0 0 9 】さらに、インキは副成分として、増粘成分としてのニトロセルロースと、溶媒としてのエチルカルビトールまたはブチルカルビトールの内の少なくとも 1 種を混合調製することが好ましい。さらに、反応の終結した酸化チタン微粒子は、酸化チタン微粒子および／またはシリカ微粒子であることが好ましい。さらにまた、インキ中の固形分は 1 ~ 2 重量 % であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】また本発明は、インキ主成分が T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化チタン微粒子から構成されるか或いは T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、チタンを除く金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属化合物の加水分解および重縮合により形成された金属酸化物ゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化チタン微粒子から構成されるかの何れかであって、増粘成分としてのニトロセルロースと、溶媒としてのエチルカルビトールまたはブチルカルビトールの内の少なくとも 1 種のインキ副成分とを混合調製してなるインキを、基材表面に塗布成膜したのち乾燥し、次いで焼成することにより固化被覆させる光触媒膜の形成方法に関する。

【 0 0 1 1 】また、光触媒膜中の酸化チタンの含有量は 1 0 ~ 1 0 0 モル % であることが好ましい。さらに、下地層を形成した基材表面にインキを塗布することもある、基材表面に塗布したインキを 2 0 0 ~ 8 5 0 ℃ で焼成することが好ましい。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】本発明の高性能光触媒膜を形成するインキは、光触媒活性を有する酸化チタンを形成する原料と、酸化チタン以外の金属酸化物を形成する原料、反応の終結した金属酸化物原料からなり、さらにインキの副成分として増粘剤および溶媒を含有し、それらのインキを混合調整後、基材表面に塗布成膜したのち、乾燥・焼成させ光触媒活性作用を有する膜を固化被覆することができる。

【 0 0 1 3 】光触媒活性を発現する酸化チタンを形成するインキの主な原料としては、T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種であり、反応の終結した結晶性酸化チタン微粒子を用いる時はこの微粒子も光触媒活性に寄与する。上記

原料について説明すると、T i アルコキシドとしては、例えばチタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンブトキシドなどやハロゲン含有 T i アルコキシドなどを用いることができ、ハロゲン含有 T i アルコキシド、ことに塩素含有 T i アルコキシドは、それ以外のハロゲンを含まない T i アルコキシドに比べて水や触媒を加えて加水分解をさせてインキに加える必要がなく、これにより反応過程にあるゾルをインキに混ぜなくても良く、インキのポットライフが格段に良くなる利点がある。なお、上記 T i アルコキシドをアセチルアセトンで安定化した T i アセチルアセトナートも用いることができる。

【 0 0 1 4 】また、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルとは、T i アルコキシドあるいは T i アセチルアセトナートなどからなる T i 化合物を加水分解・重縮合させて得た酸化チタンのゾルであり、場合によっては市販品でもよく、例えば市販品の酸化チタンゾルとしては、T A - 1 0、T A - 1 5 (日産化学工業製)、アトロン N T i - 5 0 0 (日本曹達製) などを用いることができる。なお、これらの加水分解・重縮合反応の制御のためにアセチルアセトン以外にヘキシレングリコールなど一般にこれらのものに用いられる安定化剤を添加することは差し支えない。

【 0 0 1 5 】反応の終結した金属酸化物微粒子は、インキの安定性向上に極めて顕著な作用を付与し、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化スズなどからなる微粒子を用いることが出来る、それらの性状については微粒子状、ゾル状等特に限定するものではない。この反応が終結した微粒子は、酸化チタン、酸化チタン以外の金属酸化物のいずれか一方でも良いし、両者を含んでいてもよく、反応が終結したこれらの微粒子は、インキ中で反応がさらに進むことがないために、インキの性状変化を防ぐことが出来る。微粒子の含有量はインキ主成分に対して 5 ~ 5 0 モル % であることが好ましく、5 0 モル % より多いと膜強度がなく、また 5 モル % 未満では微粒子添加による特性向上が望めないからである。なお、ここでいうインキ主成分とは、T i アルコキシド、T i アセチルアセトナート、T i 化合物の加水分解および重縮合により形成された酸化チタンのゾルの内の少なくとも 1 種と、反応の終結した酸化チタン微粒子と、場合によってはチタン金属を除く金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属化合物の加水分解および重縮合により形成された金属酸化物のゾルの内の少なくとも 1 種を示す。また、これらの微粒子は光触媒作用に優れる酸化チタンの微粒子および／または保水作用に優れるシリカ微粒子が特に好ましい。

【 0 0 1 6 】なお、酸化チタン微粒子としては、例えば市販品としては S T - 0 1 (石原テクノ製)、S S P - 2 5 (堺化学工業製) などの粉体、S T S - 0 1 (石原

テクノ製)、CA-62(多木化学製)などの分散溶液の両方を用いることができ、これらの反応が終結した結晶酸化チタン微粒子は、インキの安定性向上作用とともに、光触媒作用もあり、低温で焼成しても充分な光触媒活性が得られるので特に好ましい。なお、その結晶形はルチルよりアナターズの方が優れた光触媒活性を発現できるのでより好ましい。光触媒膜中の酸化チタンの含有量は10~100モル%であることが好ましく、10モル%未満では、実用的に光触媒活性が乏しい。なお、本文中のモル%とは、成膜された膜の組成を酸化物換算(モル%)にした場合の値を示す。

【0017】また、その他の反応の終結した微粒子については、市販品として例えばコロイダルシリカIPA-ST(日産化学工業製)、アルミナゾル-10(日産化学工業製)、アルミナクリアゾル(川研ファインケミカル製)等を用いることが出来る。これらの微粒子の粒径は、特に基材がガラスなどの透明性を特徴とする基材の場合には、十数nm以下のものを用いることが望ましい。また、より高い光触媒活性を得るために光触媒の表面を凹凸状に形成し、その表面積を増加するためにもこれらの微粒子は効果がある。

【0018】また、酸化チタン以外の金属酸化物を形成する原料としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩、金属化合物の加水分解および重縮合により形成された金属酸化物のゾルの少なくとも1種および/または反応が終結した金属酸化物微粒子を用いることができ、これらは膜強度や耐薬品性や密着性などの耐久性の向上、屈折率の制御、親水維持性などの光触媒機能の向上、印刷性の制御など様々な目的でインキに添加される。

【0019】その金属酸化物を形成する金属としてはSi、Zr、Al、B、P、Snなどを用いることができ、金属アルコキシドとしては、これらのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど、前記金属アルコキシドをアセチルアセトンで安定化した金属アセチルアセトナート、金属有機酸塩としてはナフテン酸塩、オキシ酢酸塩、ステアリン酸塩などを用いることができる。

【0020】また、反応の終結していない酸化チタン以外の金属酸化物ゾルとは、金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトナートからなる金属有機化合物を加水分解・重縮合させて得た金属酸化物ゾルであり、場合によっては市販品でもよく、例えばシリカゾルとしてはスーパーセラ(大八化学工業製)、コルコートP(コルコート製)、アトロンNSi-500(日本曹達製)など、ジルコニアゾルとしてはNZS-30A(日産化学工業製)、AZS-A(日本触媒科学工業製)など、アルミナゾルとしてはハウトフォームMS-AL(富士化学製)、東京応化工業製のゾル、などを用いることができる。なお、これらの加水分解・重縮合反応の制御のた

めにアセチルアセトン以外にヘキシレングリコールなど一般にこれらのものに用いられる安定化剤を添加することは差し支えない。

【0021】さらにまた、インキ中の固形分の含有率は、酸化物換算で1.0~2.0重量%であることが好ましく、1.0重量%未満では、例えば一回の印刷などで得られる膜厚が薄くなり過ぎて、印刷むらが目立ち易くなり、得られた薄膜の外観が好ましくなくなり、さらに屈折率が理論値まで上がらなくなり、反射特性や透過特性が変わってしまい、2.0重量%を超えると、一回の印刷などで得られる膜厚が厚くなり易く、特に150nm以上になるとクラックが発生し易いし、しかもこのため、耐トラバース性やテーパー摩耗性強度などの薄膜強度も低下するためであり、上記1.0~2.0重量%にすることで、スクリーン印刷、グラビア印刷、凹版印刷など印刷などの直後の膜厚が比較的厚くなる成膜法においても、最終熱処理後にもクラックのない均質な被膜が得られる。なお、ここでいうインキ中の固形分とは、基材上に塗布したインキを焼成した場合に、膜構成物として膜中に残るものであり、それらは酸化チタン原料、酸化チタンを除く金属酸化物原料、反応の終結した酸化物微粒子である。

【0022】インキに加える増粘成分としてニトロセルロースを用いると、増粘効果はもちろん、エチルセルロースなどに比べて燃焼性が良く、焼成後の膜の外観や膜強度を低下させる炭素成分の残留が少ないからである。また特にグレードをJISK 6703に指定の品種および粘度記号がH7以上(H7、H20、H60、H80、H120)が好ましく、より良好な増粘効果と、印刷性が得られるからである。なお、増粘成分の添加量は5~25重量%が好ましく、インキの粘度をスクリーン印刷、グラビア印刷、凹版印刷などの印刷法に適した10~100ポイズにすることができる。10ポイズ未満では印刷時にはインキの粘度が低過ぎて、スクリーン版上でインキが広がり易く、版上でのインキの乾燥を抑制し難く、良好なバターニングが得られなくなる。また100ポイズを超えるとスクリーン印刷時の印刷性が著しく悪くなるばかりでなく、最終的に焼成が完了した薄膜中にニトロセルロースの燃え残りのカーボンが残留して膜が黄褐色に着色したり、膜面の均質性が損なわれたり、さらに膜の機械的、化学的耐久性が低下したりし易くなるからである。

【0023】このようなニトロセルロースの種類、添加量、粘度を調整することによって印刷性、得られる薄膜の均質性を損なうことなくしかも得られる薄膜の屈折率や耐久性の低下を防止することができる。なお、印刷法としてはバターニングのし易さから、スクリーン印刷が特に好ましい。

【0024】インキに添加する単独でニトロセルロースを溶かす溶剤としては、アセトン、酢酸メチル、メチル

エチルケトン、イソプロピルアセテート、ジエチルケトン、第 2 酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、イソブチルアセテート、メチルセロソルブ、酢酸ブチル、第 2 酢酸アミル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、乳酸メチル、酢酸アミル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、ジアセトンアルコール、ブチルセロソルブ、乳酸ブチル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテートなどの溶剤を用いることができる。特に、カルビトール類は蒸発しにくいことから、インキの溶剤として用いた場合、濃度変化が少なく安定したインキが得られる。また Ti 源やその他の金属酸化物源から供給される、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒、水などの溶媒を濃度調整などの目的で上記溶剤に加えて用いることができる。

【0025】さらにまた、溶媒としてエチルカルビトールもしくはブチルカルビトールあるいはこれらの混合物を用いると、例えば印刷などの前のインキの急激な乾燥を抑制でき、かつ印刷などの後被膜が比較的低温（約 200℃程度）で乾燥でき、したがってこれらによって、ポットライフが長くしかも印刷などの後には比較的低温で薄膜が乾燥するため、最終温度の加熱処理によって均一な膜面をもつ被膜が得られる。

【0026】基材には、ガラスやセラミックス、金属などを用いることができる。また基材がソーダライムガラスなどを使用し、特にインキの Ti 源に結晶性微粒子以外の Ti アルコキシドなどやゾルを用いて、光触媒膜を形成する場合、ガラス成分中のアルカリなどの光触媒活性を低下させる原因となる成分が光触媒膜へ侵入するのを防ぐ、あるいは侵入を低下させる Si、Ti、Zr、Al、B、P、Sn のいずれか 1 種類もしくはこれらのうちの任意の 2 種類以上の酸化物を主成分とする下地膜を設けることで、より光触媒活性が高い光触媒膜が得られる。特に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  の下地膜が光触媒活性、耐久性の点でより望ましい。下地膜の成膜はインキを用いた印刷法など以外に、一般的な成膜方法、例えばゾルゲル法を用いたディップコート法、スピンコート法、ロールコート法などや CVD 法、PVD 法などの方法で成膜したものでも良い。さらに、印刷法や、ゾルゲル法などを用いて成膜した直後の有機成分を含む下地膜の場合、一度 300℃以上の熱処理を行い、有機成分を燃焼させて酸化物膜とすることで、よりアルカリなどの侵入を防ぐ効果が高くなる。

【0027】該インキを用いた印刷膜は、用途に応じた膜強度と光触媒活性を得るために熱処理する必要がある、特にニトロセルロースが燃焼する約 250℃以上か

ら、アナタース型から光触媒活性が低いルチル型に転移する約 850℃以下で熱処理することが望ましい。

【0028】また、ガラス上にシリカの下地膜を形成し、さらにその上にチタニアの光触媒膜を形成する時のように屈折率が異なる膜を基材上に形成した場合、その屈折率の差から、基材に比べて著しく可視光反射の刺激純度が増加する場合がある。例えば車両用窓ガラスのように無着色のガラスが望まれるような用途によってはこの刺激純度の増加が問題になる場合がある。これに対しては、下地膜と光触媒膜の膜厚と屈折率を調整することで刺激純度の増加を 5%以下のほとんど気にならないレベルまで低下することが可能である。また建築材のように着色がむしろ好まれる場合には、同様に下地膜と光触媒膜の膜厚と屈折率を調整することで反射刺激色調を強調し意匠性を高めることも可能である。

【0029】

【実施例 1】四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) を出発原料とし、これにイソプロピルアルコールを反応させて Ti-イソプロポキシドを合成する際、塩素 (Cl) の一部を残したまま反応を終了させて  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_x\text{Cl}_y$  ( $x+y=4$ ) の化合組成をもつ溶質濃度が酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) 換算で約 1.3 重量%の Ti アルコキシドを合成した。

【0030】光触媒膜の酸化チタン源としてこの酸性の塩素含有 Ti アルコキシドと反応の終結した酸化チタン微粒子 (ST-01、石原テクノ製) を用い、インキ中の Ti アルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを 90：10：0：0 (モル%) とした溶液に増粘剤としてニトロセルロース H7 (ダイセル製) をインキ全体の約 1.6 重量%添加し、該光触媒膜形成用インキの溶質濃度が酸化物換算で 1.6 重量%となるよう、エチルカルビトールを溶媒として添加し、良く混合攪拌し光触媒膜形成用インキとした。なお、インキの粘度を測ったところ 20 ポイズであった。

【0031】基材は、ソーダライムガラス板 (2mm 厚、クリアー) にシリカゾル (コルコート P、コルコート製) をエタノールで希釈した溶液をディッピングでガラスに塗布し 500℃で加熱焼成し、膜厚 100nm のシリカ下地膜を付けたソーダライムガラスを用いた。

【0032】次に、所定形状にバターニングした 350 メッシュのテトロンスクリーンをガラス板上にのせ、ショア硬度 HS61 のスキージーを用いて前記光触媒膜形成用インキで該シリカ膜付きガラス基材表面にスクリーン印刷しところ、均質できれいにバターニングされた印刷膜が得られた。その後、600℃で 10 分間加熱処理を行ったところ、膜厚が 100nm の光触媒膜付きガラスが得られた。

【0033】次に、下記の方法により、得られた光触媒膜付きガラスの耐トラバース性を評価した。摩耗布に JIS L 0803 に準じたブロード布、圧着面積を

6.25 cm<sup>2</sup>として、0.1 kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加え、摺動速度30往復/分、摺動長10 cmで1,000回摺動し、膜の剥離の有無と著しい膜の傷付きの有無で膜の密着性を評価する耐トラバース性試験をしたところ、得られた該光触媒膜は膜剥離がなく、傷も皆無で非常に強固な膜であった。

【0034】さらに、下記の方法により光触媒膜の光触媒活性を評価した。光触媒膜付きガラスの光触媒膜面に1重量%オレイン酸含有アセトン溶液を均一に付着し人工的に汚れを形成し、これにブラックライト（ニッポ電気製FL15BLB）を光源として紫外線強度計（アイグラフィックス製UVPZ-2）で1.5 mW/cm<sup>2</sup>（365 nm）に調節した紫外線を4時間または24時間照射し、光触媒反応によるオレイン酸の分解を水の接触角の変化で測定するにより光触媒膜の光触媒活性を評価した。その結果、水の接触角が照射前の91から4時間後には7になり、さらに24時間後には2になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0035】なお、表1に光活性試験および耐トラバース性試験の結果を示す。表1における光活性の評価、耐トラバース性の評価および総合評価の欄の(◎印)は極めて良好な結果を示したものであり、(○印)は良好な結果を示したものであり、(×印)は不合格の結果を示したものである。なお、以下示す実施例および比較例における耐トラバース性および光触媒活性も上記と同じ方法で評価した。

【0036】

【実施例2】インキ中のTiアルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを70：30：0：0（モル%）とした以外は実施例1と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚93 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0037】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の90から4時間後には5になり、さらに24時間後には1以下になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0038】

【実施例3】シリカ膜付きソーダライムガラスの代わりに、下地層としてのシリカ膜を設けていない板厚2 mmのソーダライムガラスを基材に用いた以外は実施例2と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚90 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0039】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の71から4時間後には9になり、さらに24時間後には4になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有するこ

とが確認できた。

【0040】

【実施例4】反応の終結した微粒子として酸化チタン微粒子の代わりに反応の終結した微粒子のゾルとしてのコロイダルシリカ（IPA-S-T-S、日産化学製）を用い、Tiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを90：0：10（モル%）とした以外は実施例1と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚101 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

10 【0041】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の84から4時間後には2になり、さらに24時間後には1以下になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0042】

【実施例5】インキ中のTiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを70：0：30（モル%）とした以外は実施例4と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚97 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

20 【0043】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の73から4時間後には2になり、さらに24時間後には1になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0044】

【実施例6】インキ中のTiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを50：0：50（モル%）とした以外は実施例4と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚89 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0045】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の60から4時間後には2になり、さらに24時間後には1になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

40 【0046】

【実施例7】酸化ケイ素源としてシリカ化合物の加水分解・重縮合から合成されたシリカゾル（コロコートP、コロコート製）を用い、Tiアルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを40：40：20：0（モル%）とした以外は実施例1と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚83 nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

50 【0047】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の70から4時

問後には3になり、さらに24時間後には1になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0048】

【実施例8】反応の終結した微粒子として酸化チタン微粒子の代わりにコロイダルシリカ（IPA-ST-S、日産化学製）を用い、塩素含有Tiアルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを40：0：20：20（モル%）とした以外は実施例7と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚81nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0049】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の42から4時間後には6になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0050】

【実施例9】シリカゾル溶液をソーダライムガラスに塗布し、150℃で乾燥したものを基材とした以外は実施例8と同様に行った。

【0051】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の43から4時間後には10になり、該光触媒膜付きガラスが高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0052】

【実施例10】ソーダライムガラス基材上にシリカゾル（コルコートP）と酸化チタンゾル（アトロンNTi-500、日本曹達製）とエタノールを用いて酸化物換算で $TiO_2 : SiO_2 = 10 : 90$ モル%の組成の下地膜を設けた以外は実施例8と同様に光触媒膜付きガラスを得た。

【0053】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の45から4時間後には10になり、該光触媒膜付きガラスが高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0054】

【実施例11】インキ中のTiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを70：10：20（モル%）とした以外は実施例1と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚98nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0055】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の50から4時間後には6になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0056】

【実施例12】インキ中のTiアルコキシド：シリカゾ

ル：コロイダルシリカを45：35：20モル%とした以外は、実施例8と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚100nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0057】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の41から4時間後には3になり、さらに24時間後には1以下になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。またこの印刷膜の表面凹凸を観察するために、このインキをソーダライムガラス上に印刷し、同様に熱処理を行った試料を作製した。この試料表面を走査型プローブ顕微鏡（セイコー電子工業製SPI3700）のAFMモード（原子間力顕微鏡）で2μm四方スキャンし、表面形状状態を観察した。理論的にフラットな平面に比べて、試料の凹凸により何倍表面積が増えたかを示すSratioは1.050の値が得られた。また平均面粗さRaは約4.9nmの値が得られ、後述の比較例1に比べてコロイダルシリカを添加したことにより表面積（表面の凹凸）が大きくなったことを確認した。

【0058】

【実施例13】シリカ膜付きソーダライムガラスの代わりに、下地層としてのシリカ膜を設けていない板厚2mmのソーダライムガラスを基材に用いた以外は実施例12と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚101nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0059】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の41から4時間後には3になり、さらに24時間後には1以下になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0060】

【実施例14】インキ中のTiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを10：80：10（モル%）とした以外は実施例8と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚98nmの光触媒膜付きガラスが得られた。

【0061】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の24から4時間後には10になり、さらに24時間後には5になり、該光触媒膜付きガラスが高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0062】

【比較例1】反応の終結した微粒子であるコロイダルシリカを用いず、インキ中のTiアルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを45：55：0（モル%）とした以外は実施例8と同様に行った。均質できれいにバタ



ーニングされた膜厚 9 6 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 6 3 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 4 5 から 4 時間後には 2 5 になりさらに 2 4 時間後には 7 になり、接触角の減少はみられたが特に優れたものではなかった。またこの印刷膜の表面凹凸を観察するために、このインキをソーダライムガラス上に印刷し、同様に熱処理を行った試料を作製した。この試料表面を実施例 5 と同様の方法で表面形状状態を観察した。結果、S r a t i o は 1 . 0 0 1、平均面粗さ R a は約 1 . 0 n m の値が得られ、該薄膜がほとんどフラットであることを確認した。

【 0 0 6 4 】

【比較例 2】インキ中の T i アルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを 7 5 : 2 5 : 0 (モル%) とした以外は比較例 1 と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚 1 0 0 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 6 5 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 6 6 から 4 時間後には 3 2 になりさらに 2 4 時間後には 6 になり、接触角の減少はみられたが特に優れたものではなかった。

【 0 0 6 6 】

【比較例 3】インキ中の T i アルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを 3 1 : 6 9 : 0 (モル%) とした以外は比較例 1 と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚 1 0 3 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 6 7 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 4 1 から 4 時間後には 2 9 になりさらに 2 4 時間後には 1 2 になり、接触角の減少はみられたが特に優れたものではなかった。

【 0 0 6 8 】

【比較例 4】インキ中の T i アルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを 1 0 : 9 0 : 0 (モル%) とした以外は比較例 1 と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚 9 7 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 6 9 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に強固で剥離、傷はみられなかった。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 3 0 から 4 時間後には 1 3 になりさらに 2 4 時間後には 9 になり、接

触角の減少はみられたが特に優れたものではなかった。

【 0 0 7 0 】

【比較例 5】T i アルコキシドを用いず、インキ中の T i アルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを 0 : 1 0 : 9 0 : 0 (モル%) とした以外は実施例 7 と同様に行った。耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に脆く剥離がみられた。

【 0 0 7 1 】

【比較例 6】インキ中の T i アルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを 0 : 5 0 : 5 0 : 0 (モル%) とした以外は比較例 5 と同様に行った。耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に脆く剥離がみられた。

【 0 0 7 2 】

【比較例 7】インキ中の T i アルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを 0 : 9 0 : 1 0 : 0 (モル%) とした以外は比較例 5 と同様に行った。耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は非常に脆く剥離がみられた。

【 0 0 7 3 】

【比較例 8】反応の終結した酸化チタン微粒子の含有量を増し、インキ中の T i アルコキシド：酸化チタン微粒子：シリカゾル：コロイダルシリカを 3 0 : 7 0 : 0 : 0 (モル%) とした以外は実施例 1 と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚 7 1 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 7 4 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は脆く著しい傷がみられた。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 7 2 から 4 時間後には 2 になり、さらに 2 4 時間後には 1 になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【 0 0 7 5 】

【比較例 9】コロイダルシリカの含有量を増し、インキ中の T i アルコキシド：シリカゾル：コロイダルシリカを 3 0 : 0 : 7 0 (モル%) とした以外は実施例 4 と同様に行った。均質できれいにバターニングされた膜厚 7 8 n m の光触媒膜付きガラスが得られた。

【 0 0 7 6 】耐トラバース性試験の結果、得られた該薄膜は脆く著しい傷がみられた。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の 4 0 から 4 時間後には 1 になり、さらに 2 4 時間後には 1 以下になり、該光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

10

20

30

40



例 No.	インキ主成分組成 (モル%)				下地層	光 触 媒 活 性 (°)				耐トラハ-λ性	総合評価
	Ti753キナト	Ti微粒子	シリカ	コイタキナト		照射前	4時間	24時間	評価		
実施例 1	90	10	0	0	SiO <sub>2</sub>	91	7	2	◎	◎	◎
実施例 2	70	30	0	0	SiO <sub>2</sub>	90	5	<1	◎	◎	◎
実施例 3	70	30	0	0	-	71	9	4	◎	◎	◎
実施例 4	90	0	0	10	SiO <sub>2</sub>	84	2	<1	◎	◎	◎
実施例 5	70	0	0	30	SiO <sub>2</sub>	73	2	1	◎	◎	◎
実施例 6	50	0	0	50	SiO <sub>2</sub>	60	2	1	◎	◎	◎
実施例 7	40	40	20	0	SiO <sub>2</sub>	70	3	1	◎	◎	◎
実施例 8	60	0	20	20	SiO <sub>2</sub>	42	6	-	◎	◎	◎
実施例 9	60	0	20	20	SiO <sub>2</sub>	43	10	-	○	◎	○
実施例 10	60	0	20	20	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	45	10	-	○	◎	○
実施例 11	70	0	10	20	SiO <sub>2</sub>	50	6	-	◎	◎	◎
実施例 12	45	0	35	20	SiO <sub>2</sub>	41	3	<1	◎	◎	◎
実施例 13	45	0	35	20	-	41	3	<1	◎	◎	◎
実施例 14	10	0	80	10	SiO <sub>2</sub>	24	10	5	○	◎	○
比較例 1	45	0	55	0	SiO <sub>2</sub>	45	25	7	×	◎	×
比較例 2	75	0	25	0	SiO <sub>2</sub>	86	32	6	×	◎	×
比較例 3	31	0	69	0	SiO <sub>2</sub>	41	29	12	×	◎	×
比較例 4	10	0	90	0	SiO <sub>2</sub>	30	13	9	×	◎	×
比較例 5	0	10	90	0	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	×	×
比較例 6	0	50	50	0	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	×	×
比較例 7	0	90	10	0	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	×	×
比較例 8	30	70	0	0	SiO <sub>2</sub>	72	2	1	◎	×	×
比較例 9	30	0	0	70	SiO <sub>2</sub>	40	1	<1	◎	×	×

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】本発明の光触媒膜形成用インキは、反応の終結した酸化物微粒子を含有させてあるので、インキが極めて安定であるとともに、インキ自身のポットライフが長くなり、スクリーン印刷などの印刷法のインキと

して優れると共に、本発明の光触媒膜形成用インキを用いて作製した光触媒膜は、その他の成膜方法のディップコート法、ロールコート法、スピンコート法などに比べて光触媒活性、耐摩耗性で遜色がなく、低コストで高耐久な優れたものが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

C03C 17/25

17/34

識別記号

庁内整理番号

F I

C03C 17/25

17/34

技術表示箇所

A

Z

(72) 発明者 西田 佳弘

三重県松阪市大口町 1 5 1 0 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**